

Ю.Л. АЛЕКСАНДРОВ, канд. техн. наук, **М.В. ВЕДЬ**, канд. техн. наук,
В.О. САВЧЕНКО, **І.І. СТЕПАНОВА**, канд. техн. наук,
О.С. ШЕПЕЛЕНКО, **М.Д. САХНЕНКО**, докт. техн. наук, НТУ “ХП”

ЕЛЕКТРОДНІ МАТЕРІАЛИ ДЛЯ ОКИСНО-ВІДНОВНИХ РЕАКЦІЙ

Узагальнено результати досліджень по створенню покриттів матеріалами різного призначення. На підставі аналізу результатів досліджень закономірностей осадження функціональних сплавів, установлені параметри нестационарних, зокрема імпульсних, режимів електролізу, використання яких дозволило осаджувати покриття із прогнозованими властивостями. Проведено експериментальну перевірку синтезованих матеріалів у перетворень, що розрізняються механізмом, реакціях.

The results of scientific research that had been done during the creation of covering materials of different purpose are generalized. There is the analysis of the results, obtained during the research of laws of the falling out of the functional alloys. Based on it we have established non stationary electrolysis regimes parameters, in particular, impulse. And the using of these regimes allowed us to get the alloys with the characteristics that can be scientifically prognosticated. We have experimentally controlled the synthesized materials in the reactions that differ in mechanisms of transformation.

Зростання темпів розвитку світової економіки та факт вступу невдовзі України до СОТ стимулюють бурхливий розвиток хімічної галузі в нашій державі. Досить прогнозованим є стрімке збільшення попиту на різноманітні матеріали зі спеціальними властивостями, зокрема чутливі до окисно-відновних процесів, каталітичні, корозійно- та зносотривкі та ін., одними з передових методів створення яких вважаються електрохімічні. Суттєву зацікавленість викликає синтез матеріалів, яким притаманні водночас високі фізико-хімічні та фізико-механічні властивості, зокрема електролітичні сплави Fe-W, Fe-Co, Ni-W та Co-W, а також складні оксидні покриття, такі як $\text{Fe}_x\text{O}_y \cdot \text{Co}_m\text{O}_n$, що є перспективними електродними матеріалами для водно-лужного електролізу. Важливими аспектами цієї проблеми є керування складом осаджуваних матеріалів, а отже – і властивостями, а також обґрунтування доцільності використання для підвищення ефективності процесів хімічних та електрохімічних перетворень за їх участю, що і зумовило мету роботи.

Електрохімічні дослідження виконано за відомими методиками [1] з використанням потенціостату ПІ-50.1, програматора ПР-8 та реєстратора ЛКД-4 за трьохелектродними схемами поляризації. Було застосовано гальва-

ностатичні та імпульсні режими поляризації з варіюванням амплітудно-часових параметрів електролізу. Покриття сплавами наносили з комплексних електролітів загальновідомого складу: сплав Fe-Co осаджували із сульфатного електроліту в стаціонарному режимі, а Fe-W, Ni-W та Co-W – з цитратного в імпульсному [2 – 4]. Склад сплавів визначали за результатами рентгенофлуоресцентного аналізу з використанням спектрометра “Спрут”.

На рис. 1 наведено типову поляризаційну залежність сталевого електроду в електроліті складу, г/дм³: FeCl₂·4H₂O 200...400, Na₂WO₄ 50...100, кислота лимонна 10...20, кислота аскорбінова 1...2; температура електроліту становила 25 °С, рН підтримували в діапазоні 1,5...2,0.

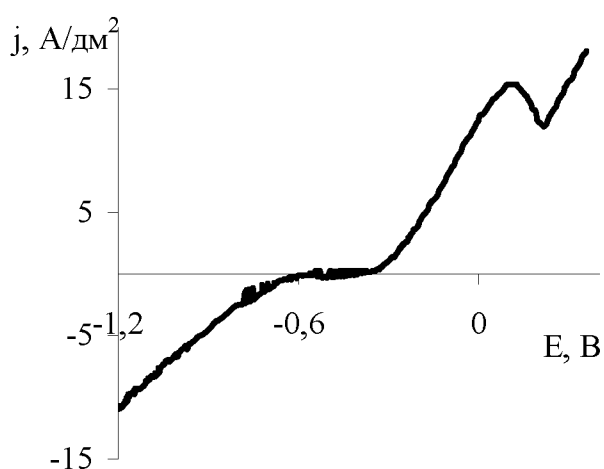


Рис. 1. Потенціодинамічна залежність сталевого електроду в електроліті нанесення сплаву Fe-W

При катодній поляризації електроду експоненційний характер залежності спостерігали до потенціалу $-0,8$ В з наступною її лінеаризацією, плато граничної густини струму було відсутнє. Анодна гілка мала класичний вигляд: при потенціалі $-0,4$ В починалось активне розчинення сплаву з наступною пасивацією. Якісні покриття отримано в широкому діапазоні густин струму $5...20$ А/дм². Осадження сплаву відбувалось з виходом за струмом $45...60$ %.

При варіюванні концентрацій іонів сплавоутворюючих елементів спостерігали симбатну зміну їх вмісту в сплаві. Рентгеноспектральним аналізом встановлено збільшення вмісту заліза у сплаві при зростанні середньої густини струму. На підставі результатів досліджень кінетики електродних реакцій при осадженні сплаву Fe-W в імпульсних режимах та вивчення впливу варіювання співвідношення амплітуд анодного та катодного струмів на властивості і склад сплавів було опрацьовано режими електролізу, використання яких дозволило отримувати сплави з високою мікротвердістю, яка сягала $550...630$ одиниць за Віккерсом. Такі покриття мали суттєво краще зчеплення з основою та вищий хімічний опір в агресивних середовищах порівняно з отриманими в гальваностатичному режимі.

Одним з найактуальніших напрямків сьогодення у створенні електрод-

них матеріалів залишається розробка каталітично активних систем, модифікованих органічними структурами. Можливість керованого осадження останніх на різноманітні носії обумовлює прогнозований рівень функціональних властивостей покриттів. Антропогенна емісія карбон (IV) оксиду призвела до бурхливого зростання його концентрації в довкіллі, що неминуче ініціюватиме глобальну екологічну катастрофу вже у найближчому майбутньому [5, 6]. Наразі лише незначна кількість процесів за участю CO_2 доведена до практичної реалізації через його інертність у окисно-відновних реакціях. Вирішення питання активації карбон (IV) оксиду лежить в електрохімічній площині [7]. Існуючі технології обмежено використанням металевих або модифікованих органічними сполуками каталізаторів з низькими адгезією, провідністю, мізерними термінами експлуатації та нездатними до повного пригнічення (інгібіювання) суміщеної електродної реакції виділення водню, і, як наслідок, негативною економічною ефективністю. Натомість, нами отримано достатньо обнадійливі результати щодо електролізу водних розчинів із застосуванням нікелевого катода, поверхню якого модифіковано N-метилфеназін 7,7',8,8'-тетраціанохінодіметану ($[\text{NMP}](\text{TCNQ})$) [8]. Перебіг процесу електрокаталітичного відновлення CO_2 наочно відбиває катодна вольтамперограма (рис. 2), на якій вже при відносно невеликій поляризації, порівняно з альтернативними електрохімічними системами, спостерігається значне зростання струму в атмосфері CO_2 . Ресурс роботи такого електроду становить понад 500 годин. Допу-

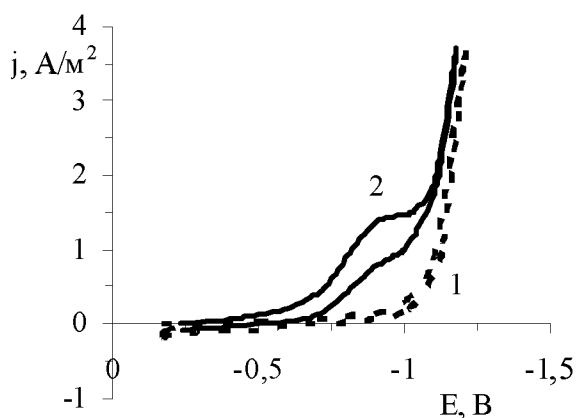


Рис. 2. Вольтамперні залежності на електроді $[\text{NMP}](\text{TCNQ})\text{Ni}$ у водному розчині, насиченому Ag (1) і CO_2 (2) при 10 мВ/с, 50 г/л Na_2SO_4 , $\text{pH}=5$, потенціали наведено за аргентумхлоридним електродом порівняння.

вання активного шару електроду 4,9,16,23-тетра-амінофталокіаніном купруму (II) призводить до збільшення селективності процесу відновлення, втім введення до покриття макроциклічного комплексу знижує адгезію матеріалу [7, 8]. Таким чином, залучення новітніх полімерних електрокаталізаторів дозволить ефективно зв'язувати карбон (IV) оксид в енергетично цінні речовини та створює підстави до розробки технологій його нейтралізації. Накопичення в такий

спосіб надлишків електричної енергії в періоди найменшого споживання (наприклад, вночі) з наступним її залученням при екстремальних потребах або використання отриманих продуктів як палива стане запорукою ресурсозбереженню та одночасно екологічному розвантаженню навколишнього середовища.

Іншим аспектом електрохімічних проблем, що виникають при розв'язанні актуальних економічних та екологічних завдань сьогодення, безсумнівно є перспективи виробництва водню електролізом водних розчинів, до переваг якого відносять невичерпність сировини та високу чистоту кінцевих продуктів. Наразі у промисловості з цією метою використовують водно-лужний електроліз із сталевими катодами та сталевими нікельованими анодами, однак витрати електроенергії залишаються значними, а відтак – потребують зменшення. Імовірним напрямком удосконалення електролітичного виробництва водню є зниження собівартості процесу за рахунок зменшення напруги на електролізерах, а одним із шляхів розв'язання проблеми – створення електродних матеріалів з низькою перенапругою. З цією метою нами проведено електроліз 1,5 М розчину KOH при варіюванні матеріалу робочих електродів – Ni, маловуглецева сталь (далі Fe), легована сталь 08X18H9T (далі сталь), а також покриття Fe-Co з масовою часткою кобальту $\omega(\text{Co})=20\%$ (далі Fe-Co20), Ni-W та Co-W з варійованим вмістом вольфраму $\omega(\text{W})$ (масову частку елементу позначено цифрами).

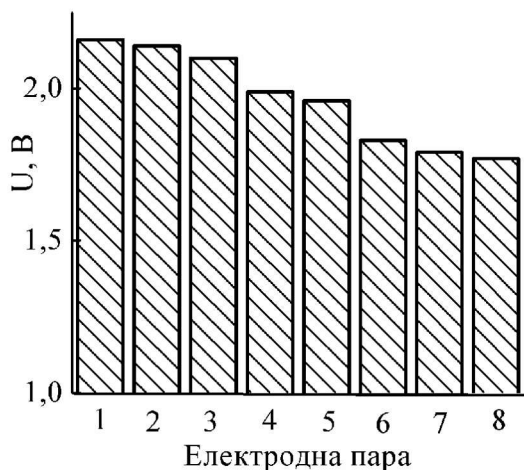


Рис. 3. Напруга на електролізері для електродних пар катод/анод складу:

- 1 – Сталь/Сталь; 2 – Ni/Ni;
- 3 – Ni-W29/Ni; 4 – Fe-Co20/Ni;
- 5 – Fe-Co20/Сталь; 6 – Fe-Co20/Fe-Co20;
- 7 – Co-W40/Сталь;
- 8 – $\text{Fe}_x\text{O}_y\cdot\text{Co}_m\text{O}_n/\text{Fe}_x\text{O}_y\cdot\text{Co}_m\text{O}_n$

Аналіз напруги на електролізері U при сталій густині струму $j = 200 \text{ A/m}^2$ (рис. 3) для різних пар електродних матеріалів свідчить, що на традиційних матеріалах вона є найвищою серед досліджуваних пар і становить 2,14 – 2,16 В (варіанти 1 та 2).

Незначне зниження U спостерігається для пар електрохімічно синтезованих покриттів Ni-W29/Ni (2,1 В), Fe-Co20/Ni (1,99 В) та Fe-Co20/Сталь (1,96 В). Суттєве зменшення енерговитрат характерно для пари Fe-Co20/Fe-Co20 та Co-W40/сталь, для яких напруга становить 1,83 та 1,79 В, відповідно.

Подальше її зменшення спостерігали при використанні електродних матеріалів, на поверхню яких нанесено змішані оксиди. Так, для пари $\text{Fe}_x\text{O}_y\cdot\text{Co}_m\text{O}_n/\text{Fe}_x\text{O}_y\cdot\text{Co}_m\text{O}_n$ напруга електролізу дорівнює лише 1,77 В, що майже на 0,4 В (20 %) менше, ніж на традиційних електродних матеріалах. Таким чином, найсуттєвіше енергозаощадження може бути досягнуто за рахунок зниження перенапруги виділення водню для пари Fe-Co20/Fe-Co20 та кисню – для систем Co-W40/Сталь та $\text{Fe}_x\text{O}_y\cdot\text{Co}_m\text{O}_n/\text{Fe}_x\text{O}_y\cdot\text{Co}_m\text{O}_n$.

Дослідження корозійної стійкості електролітичних покриттів сплавами Fe-Co, Ni-W та Co-W довели, що ці матеріали є вельми стійкими, оскільки глибинні показники корозії у лужному середовищі (pH 11) для них не перевищують 0,07 мм/рік. З урахуванням низької напруги електролізу це дозволяє рекомендувати отримані покриття як електродні матеріали для водно-лужного електролізу.

Таким чином, результати дослідження закономірностей електрохімічного синтезу функціональних покриттів сплавами, складними змішаними оксидами та полімерними матеріалами складають підґрунтя до створення нової генерації каталітично-активних покриттів. Встановлено, що очікуваний рівень функціональних властивостей матеріалів може бути досягнутий із залученням нестационарних, зокрема, імпульсних режимів електролізу. Експериментальна перевірка синтезованих матеріалів довела їх працездатність та селективність в реакціях, різних за механізмом перетворень.

Список літератури: 1. Сахненко Н.Д., Ведь М.В., Ладигін О.С., Шепеленко А.С., Кравченко Т.А. Электрохимический синтез полифункциональных модифицированных электродов // Вестник НТУ “ХПИ”. – Харків: НТУ “ХПИ”, 2005. – № 15. – С. 139 – 142. 2. Костин Н.А., Кублановский В.С. Импульсный электролиз сплавов. – К.: Наукова думка, 1996. – 208 с. 3. Сахненко М. Д., Александров Ю. Л., Ведь М. В., Бурік О. В. Спосіб нанесення покриттів залізом та його сплавами. – Деклараційний патент України на корисну модель № 16429; МПК(2006) C25D 3/02, C25D 5/02; Опубл. 15.08.2006; Бюл. № 8. 4. Александров Ю. Л., Сахненко Н.Д., Ведь М. В., Бурік О. В. Функціональні властивості гальванічних покриттів, нанесених нестационарним електролізом // Вестник НТУ “ХПИ”. – Харків: НТУ “ХПИ”, 2007. – № 8. – С. 148 – 152. 5. Osborn T.J., Briffa K.R. The Spatial Extent of 20th-Century Warmth in the Context of the Past 1200 Years // Science, 2006, Vol. 311, p. 841 – 844. 6. Scheffer, M., Brovkin V., Cox P.M. // Geophys. Res. Lett., 2006, Vol. 33. 7. Шепеленко А.С., Сахненко Н.Д. Электродный материал каталитического восстановления диоксида углерода // Вестник НТУ “ХПИ”. – Харків: НТУ “ХПИ”, 2006. – № 30. – С. 164 – 170. 8. Шепеленко О.С., Ведь М.В., Сахненко М.Д., Кравченко А.В. Катод відновлення карбон діоксиду. – Деклараційний патент України на корисну модель № 18467; МПК(2006) C25B 11/00; Опубл. 15.11.2006; Бюл. № 11.

Поступила в редколлегию 13.04.08